

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-330994

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

(21)Application number : 2001-069044

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.03.2001

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO
KATO TOMOHISA
IWATA SHOWA

(30)Priority

Priority number : 2000069381 Priority date : 13.03.2000 Priority country : JP

(54) TONER BINDER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner binder to produce a dry toner excellent in both of low temperature fixing property and hot offset resistance and excellent in dispersibility for pigments.

SOLUTION: In the toner binder consisting of aggregates of binder resin particles consisting of two kinds of polyesters (A) and (B), the softening point of the polyester (A) is higher than the softening point of the polyester (B), and (A) and (B) are uniformly mixed in the particles.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-330994

(P2001-330994A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001.11.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/09		3 3 1
			3 6 1
			2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-69044(P2001-69044)

(22) 出願日 平成13年 3 月12日 (2001. 3. 12)

(31) 優先権主張番号 特願2000-69381(P2000-69381)

(32) 優先日 平成12年 3 月13日 (2000. 3. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1

(72) 発明者 中西 秀男

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 加藤 智久

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 岩田 将和

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA21 AB02 CA08 EA03
EA06 EA10

(54) 【発明の名称】 トナーバインダーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、かつ、顔料分散性に優れた乾式トナーを与えるトナーバインダーを提供する。

【解決手段】 2種のポリエステル (A) および (B) からなるバインダー樹脂粒子の集合体からなるトナーバインダーにおいて、該 (A) の軟化点が該 (B) の軟化点より高く、該 (A) と該 (B) が粒子中で均一混合されていることを特徴とするトナーバインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種のポリエステル(A)および(B)からなるバインダー樹脂粒子の集合体からなるトナーバインダーにおいて、該(A)の軟化点が該(B)の軟化点より高く、該(A)と該(B)が粒子中で均一混合さ*

$$MwA \times 0.95 \geq MwT \geq MwB \times 1.05 \dots (1-1)$$

(式中MwTはトナーバインダー粒子のTHF可溶分の重量平均分子量を、MwAは該(A)のTHF可溶分の重量平均分子量を、MwBは該(B)の重量平均分子量を表す。)

【請求項3】 該(A)、該(B)のいずれもがTHF不溶分を含有せず、該(MwA)と該(MwB)の比(MwA/MwB)が1.5以上である請求項1または*

$$MwT \times (WA + WB) / (MwA \times WA + MwB \times WB) \geq 0.8 \dots (2)$$

【請求項5】 該(A)の数平均分子量(MnA)と該(B)の数平均分子量(MnB)の比(MnA/MnB)が1.5以上である請求項3または4記載のトナーバインダー。

【請求項6】 該(A)が実質的に線状のポリエステルであり、かつ(MwA)が20,000以上である請求項3~5のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項7】 該(WA)と該(WB)の比が、50:50~10:90である請求項3~6のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項8】 カラートナー用に用いられる請求項3~7のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項9】 該(A)がTHF不溶分を含有し、該(B)がTHF不溶分を含有しないポリエステル(B)である請求項1または2記載のトナーバインダー。

【請求項10】 該(A)のTHF不溶分が15重量%以上である請求項9記載のトナーバインダー。

【請求項11】 該(A)の軟化点が131℃以上である請求項9または10記載のトナーバインダー。

【請求項12】 トナーバインダーのTHF不溶分(TT)と、該(A)のTHF不溶分(TA)と、トナーバ★

$$-10 \leq AVA - [WPA \times (XPA - 2) \times 561 / MPA] \leq 10 \dots (4)$$

(式中、WPAは(A)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量(重量%)を、MPAは3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の平均分子量を、XPAは(A)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の価数の平均を表す)

【請求項17】 該(B)が、ポリカルボン酸成分とポリオール成分を重縮合してなるポリエステルであり、ポ★

$$-10 \leq AVB - [WPB \times (XPB - 1) \times 561 / MPB] \leq 15 \dots (5)$$

(式中、WPBは(B)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量(重量%)を、MPBは3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の平均分子量を、XPBは(B)中の3価以上の芳香族ポ

* れていることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項2】 集合体を構成する粒子20粒中に、下式(1-1)の関係を満たす粒子が10粒以上含まれている請求の範囲第1項記載のトナーバインダー。

※ 2記載のトナーバインダー。

【請求項4】 トナーバインダー中の該(A)の重量%(WA)と、トナーバインダー中の該(B)の重量%(WB)と、該(MwA)と、該(MwB)と該(MwT)が下式(2)の関係である請求項3記載のトナーバインダー。

★ インダー中の該(A)の重量%(WA)が下式(3)の関係である請求項9~11のいずれか記載のトナーバインダー。

$$TT / (TA \times WA / 100) \geq 0.8 \dots (3)$$

【請求項13】 該(A)の酸価が8~30である請求項9~12のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項14】 該(A)が、3価のポリオール成分および/または3価のポリカルボン酸成分と、ジカルボン酸成分と、ジオール成分とからなるポリエステルである9~13のいずれか請求項記載のトナーバインダー。

【請求項15】 該(B)の重量平均分子量(MwB)が、20,000以下である請求項9~14のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項16】 該(A)が、ポリカルボン酸成分とポリオール成分を重縮合してなるポリエステルであり、ポリカルボン酸成分中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量が10~40モル%であり、かつ該(A)の酸価(AVA)が下式(4)の関係を満たす請求項9~15のいずれか記載のトナーバインダー。

☆ リカルボン酸成分中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量が3~30モル%であり、かつ該(B)の分子量分布(Mw/Mn)が4以下である請求項1~16のいずれか記載のトナーバインダー。

【請求項18】 該(B)の酸価(AVB)が下式(5)の関係を満たす請求項17記載のトナーバインダー。

リカルボン酸またはその無水物の価数の平均を表す)

【請求項19】 異なる反応系で得られた2種のポリエステル(A)および(B)を、80~180℃で熔融混合することを特徴とするトナーバインダーの製造方法。

のトナーバインダーは、2種のポリエステル(A)および(B)からなるバインダー樹脂粒子の集合体からなり、(A)の軟化点が(B)の軟化点より高く、かつ、(A)と(B)が粒子中で実質的に均一に混合されている。即ち、(A)と(B)が実質的に均一混合された粒子を必須成分として含有するものである。本発明の発明者は、軟化点の大きく異なる(A)と(B)を混合する場合であっても、トナー混練工程に先立つトナーバインダー製造工程で、(A)と(B)を実質的に均一に混合すると、両者の特徴点が発揮され、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性、耐ホットオフセット性が向上することを見出した。さらに、本発明の発明者は、トナー混練工程に先立つトナーバインダー製造工程で、(A)と(B)を実質的に均一に混合すると、乾式トナー製造工程であるトナーバインダー、顔料その他の添加剤の混練時に顔料分散性が向上することを見出した。

【0006】本発明においては、2種のポリエステル

(A)と(B)は分子量もしくは軟化点異なるものがあり、(A)のほうが(B)に比べて高分子量もしくは高軟化点である。(A)を高分子量、高軟化点にすることで、混合物であるトナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性が向上し、(B)を低分子量、低軟化点にすることでトナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性が向上する。具体的な(A)と(B)の組み合わせとしては、組合せ

(I) : (A)、(B)とも架橋にともなうTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合と、組合せ(I I) : (A)がTHF不溶分を含有し(B)がTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合と、組合せ

(I I I) : (A)、(B)ともTHF不溶分を含有するポリエステルである場合が挙げられる。トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の向上の観点からは、架橋にともなうTHF不溶分を含有することが好ましいが、トナーを使用して印刷される画像に光沢性を付与する観点からはTHF不溶分を含有しないことが好ましい。また、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性の観点からは、少なくとも一方のポリエステルはTHF不溶分を含有していないことが好ましい。従って、画像の光沢が必要なカラートナー用には上記組合せ(I)が好ましく、光沢が必要でない場合(たとえば白黒トナー用)には組合せ(I I)が好ましい。

【0007】組合せ(I)の(A)、(B)とも架橋にともなうTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合における(A)としては、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重縮合物などが挙げられる。ポリオール成分としては、ジオール(1)、3価以上のポリオール(2)およびその低級アルカン酸エステル(酢酸エステルなど)などが挙げられる。ポリカルボン酸成分として

は、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)およびその酸無水物または低級アルコールエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、エチレングリコールエステルなど)が挙げられる。

【0008】ジオール(1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ドデカンジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールFなど) ; ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、 α -オレフィンオキシドなど)付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、 α -オレフィンオキシドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~18のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、脂環式ジオールであり、特に好ましいものはビスフェノール類のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、 α -オレフィンオキシド付加物、炭素数2~8のアルキレングリコール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、およびこれらの併用である。3価以上のポリオール(2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど) ; ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記トリスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 ; 上記ノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物である。

【0009】ジカルボン酸(3)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ダイマー酸など) ; アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸な

ど) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 4~50 のアルキレンジカルボン酸、炭素数 4~50 のアルケニレンジカルボン酸、炭素数 8~20 の芳香族ジカルボン酸およびこれらの併用であり、さらに好ましいものは、炭素数 4~50 のアルキレンジカルボン酸、炭素数 8~20 の芳香族ジカルボン酸、およびこれらと炭素数 4~50 のアルキレンジカルボン酸の併用であり、より好ましいものは、炭素数 16~50 のアルケニルコハク酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの併用であり、特に好ましいものはテレフタル酸である。3価以上のポリカルボン酸 (4) としては、炭素数 9~20 の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など)、不飽和カルボン酸のビニル重合物 (スチレン/マレイン酸共重合物、スチレン/アクリル酸共重合物、 α -オレフィン/マレイン酸共重合物、スチレン/フマル酸共重合物など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 9~20 の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸である。

【0010】また、(1)、(2)、(3)、(4) とともにヒドロキシカルボン酸 (5) を共重合することもできる。ヒドロキシカルボン酸 (5) としては、ヒドロキステアリン酸、硬化ヒマシ油脂肪酸などが挙げられる。また、(A) は高分子量にするために、前記ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重縮合物をさらにポリイソシアネート、ポリエポキシサイドなどを用いて伸長および/または架橋することもできる。ポリイソシアネート、ポリエポキシサイドを用いることで、(A) の高分子量が容易になり、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の面からは有利であるが、トナーの帯電の早い立ち上がりとトナーの帯電の保持性の観点からはこれらを用いないポリエステルのほうが好ましい。ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの; およびこれらの併用が挙げられる。ポリエポキシサイドとしては、ポリグリシジルエーテル (エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリ

シジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル化物など) ; ジエノキサイド (ペンタジエンジオキサイド、ヘキサジエンジオキサイドなど) などが挙げられる。

【0011】ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、通常 2/1~1/2、好ましくは 1.3/1~1/1.3、さらに好ましくは 1.2/1~1/1.1 である。3価以上のポリオール (2) および 3価以上のポリカルボン酸 (4) の比率は、(2) と (4) のモル数の和が (1)~(5) のモル数の合計に対して、通常 40モル%未満、好ましくは 10モル%未満、さらに好ましくは 8モル%未満、特に好ましくは 5モル%未満である。最も好ましいのは、(2) および (4) を含有していないか、または含有していても実質的に 1または 2官能として反応し、残りの官能基は未反応として残っているものである。

【0012】(A) の重量平均分子量 ($M_w A$) は、通常 20,000以上、好ましくは、20,000~2,000,000、さらに好ましくは 22,000~120,000、特に好ましくは 25,000~60,000 である。20,000以上がトナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の観点から好ましく、2,000,000以下が印刷面の光沢付与の観点から好ましい。また、 $M_w A$ は後述の (B) の重量平均分子量 ($M_w B$) に対して、通常 1.5倍以上であり、好ましくは 1.5~200倍、さらに好ましくは 1.8~50倍、特に好ましくは 2~20倍である。 $M_w A / M_w B$ の値をこの値にすることにより、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性と耐ホットオフセット性の向上、という (A) と (B) 混合の目的が達成される。(A) の数平均分子量 ($M_n A$) は、通常 2,000以上、好ましくは、2,000~100,000、さらに好ましくは 3,000~50,000、特に好ましくは 5,000~30,000 である。2,000以上がトナーの耐熱保存性の観点から好ましい。また、 $M_n A$ は後述の (B) の数平均分子量 ($M_n B$) に対して、好ましくは 1.5倍以上であり、さらに好ましくは 1.5~20倍、より好ましくは 1.8~15倍、特に好ましくは 2~10倍である。 $M_n A / M_n B$ の値をこの値にすることにより、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性と耐ホットオフセット性の向上、という (A) と (B) 混合の目的が達成される。

【0013】(A) のガラス転移点 (T_g) は、通常 30~80℃であり、好ましくは 45~75℃、さらに好ましくは、50~70℃である。 T_g が 30℃以上であるほうがトナーの耐熱保存性向上の観点から好ましく、80℃以下であるほうがトナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性の観点から好ましい。

(A)の軟化点は、通常90～180℃であり、好ましくは110～160℃、さらに好ましくは、120～140℃である。90℃以上がトナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の観点から好ましく、180℃以下が印刷面への光沢付与の観点から好ましい。(A)の水酸基価は、通常70mgKOH/g以下、好ましくは5～40mgKOH/g、さらに好ましくは10～30mgKOH/gである。水酸基価が小さいほうがトナーの低温低湿下での安定性、並びに、高温多湿下での安定性及び高温多湿下での帯電量の変化が小さい点で好ましい。(A)の酸価は、通常0～40mgKOH/g、好ましくは1～30mgKOH/g、さらに好ましくは2～25mgKOH/g、特に好ましくは5～20mgKOH/gである。酸価が小さいほうがトナーの高温多湿下での安定性、低温低湿下での安定性が向上するが、適度の酸価を有しているほうがトナーの帯電の立ち上がり点が向上する点で好ましい。

【0014】組合せ(I)のTHF不溶分を含有しないポリエステル(A)とともに用いる、THF不溶分を含有しないポリエステル(B)としては、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重縮合物などが挙げられる。ポリオール成分およびポリカルボン酸成分としては、

(A)と同様なジオール(1)、3価以上のポリオール(2)、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)が挙げられ、好ましいものも同様である。また、(A)と(B)の組成は同一であってもよく、異なってもよい。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/2、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.4/1～1/1.4である。3価以上のポリオール(2)の比率は、全ポリオール成分の合計に対して、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは3モル%以下である。3価以上のポリカルボン酸(4)の比率は、全ポリカルボン酸の合計に対して、通常0～30モル%以下、さらに好ましくは3～30モル%であり、特に好ましいものは5～15モル%の3価以上のポリカルボン酸を含有させ、実質的に1または2官能として反応し、残りの官能基は未反応として残っているものである。3価以上のポリカルボン酸特に芳香族ポリカルボン酸を含有させることでガラス転移点が高くなり、トナーの耐熱保存性が向上する点で好ましいが、後述の分子量分布が大きくなると低温定着性の観点で不利になるため、3価以上のポリカルボン酸を含有させる場合は、その3価目以上のカルボキシル基を反応せしめていないのが好ましい。

【0015】(B)の重量平均分子量(MwB)は、通常20,000以下、好ましくは、3,000～18,000、さらに好ましくは4,000～15,000、特に好ましくは5,000～13,000である。20,000以下がトナーバインダー及びこれより作られるトナー

の低温定着性の観点から好ましい。(B)の数平均分子量(MnB)は、通常1,000以上、好ましくは、1,500～10,000、さらに好ましくは1,600～6,000、特に好ましくは2,000～5,000である。1,000以上がトナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐熱保存性の観点から好ましい。(B)の分子量分布(MwB/MnB)は、通常1.5～10、好ましくは1.8～4、さらに好ましくは1.9～3.5、特に好ましくは2～3である。(B)のガラス転移点は、通常30～80℃であり、好ましくは45～75℃、さらに好ましくは、50～70℃である。Tgが30℃以上であるほうがトナーの耐熱保存性の観点から好ましく、80℃以下であるほうがトナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性の観点から好ましい。(B)の軟化点は、通常80～130℃であり、好ましくは80～120℃、さらに好ましくは、90～110℃である。80℃以上がトナー及びこれより作られるトナーの耐熱保存性の観点から好ましく、130℃以下がトナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性の観点から好ましい。(A)と(B)の軟化点の関係については、(A)の軟化点は、(B)の軟化点より通常高く、好ましくは10℃以上高く、さらに好ましくは15℃以上高く、特に好ましくは30℃以上高く、最も好ましくは50℃以上高い。(B)の水酸基価は、通常70mgKOH/g以下、好ましくは5～50mgKOH/g、さらに好ましくは10～45mgKOH/gである。水酸基価が小さいほうがトナーの低温低湿下での安定性、並びに、高温多湿下での安定性及び高温多湿下での帯電量の変化が小さい点で好ましい。(B)の酸価は、通常0～40mgKOH/g、好ましくは1～30mgKOH/g、さらに好ましくは10～30mgKOH/g、特に好ましくは15～25mgKOH/gである。酸価が小さいほうがトナーの高温多湿下での安定性、低温低湿下での安定性が向上するが、適度の酸価を有しているほうがトナーの帯電の立ち上がり点が向上する点で好ましい。また、(B)の酸価(AVB)は、(B)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量(WPB重量%)、3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の平均分子量(MPB)、(B)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の価数の平均(XPB)との関数として、 $\{AVB - [WPB \times (XPB - 1) \times 561 / MPB]\}$ が、好ましくは-10～15、さらに好ましくは-6～12、特に好ましくは-3～10である。トナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性と、トナーの耐久性からこの範囲がふさわしい。

【0016】(A)、(B)ともにTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合、すなわち組合せ(I)における、(A)の重量%(WA)と(B)の重量%(WB)の比率は、通常50:50～10:90、好ま

しくは45:55~15:85、さらに好ましくは40:60~25:75である。また、(A)、(B)ともにTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合、すなわち組合せ(I)における、トナーバインダー粒子の重量平均分子量(MwT)は、(A)と(B)の重量平均分子量の平均に近いことが好ましく、 $[MwT \times (WA + WB) / (MwA \times WA + MwB \times WB)]$ の値として、通常0.8以上、好ましくは0.85以上、さらに好ましくは0.9以上である。

【0017】本発明において、組合せ(II)の(A)がTHF不溶分を含有し(B)がTHF不溶分を含有しないポリエステルである場合における(A)としては、ポリオール成分とポリカルボン酸成分の重縮合物などが挙げられる。ポリオール成分およびポリカルボン酸成分としては、組合せ(I)の場合の(A)と同様なジオール(1)、3価以上のポリオール(2)、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)が挙げられ、好ましいものも同様である。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/2、好ましくは1.5/1~1/1.3、さらに好ましくは1.3/1~1/1.2である。3価以上のポリオール(2)および3価以上のポリカルボン酸(4)の比率は、(2)と(4)のモル数の和が(1)~(5)のモル数の合計に対して、通常0.1~40モル%、好ましくは1~25モル%、さらに好ましくは3~20モル%、特に好ましくは5~15モル%である。また、3価以上の成分として(4)を含有しているのが好ましく、(2)と(4)の併用が特に好ましく、とりわけ3価以上の芳香族ポリカルボン酸を含有することが好ましい。(4)の比率は、全ポリカルボン酸の合計に対して、通常0~50モル%、好ましくは10~40モル%、さらに好ましくは15~40モル%、特に好ましくは15~30モル%である。(4)とりわけ3価以上の芳香族ポリカルボン酸を含有することで、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性が向上する点で好ましい。

【0018】(A)のTHF不溶分(TA)は、通常5重量%以上、好ましくは15重量%以上、さらに好ましくは20~70重量%、より好ましくは25~60重量%、特に好ましくは40~55重量%である。THF不溶分を含有させることで、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性が向上する点で好ましい。(A)の軟化点は、通常120℃以上であり、好ましくは131℃以上、さらに好ましくは131~200℃、より好ましくは135~190℃、特に好ましくは160~180℃である。120℃以上にする

分の重量平均分子量(MwA)は、通常10,000以上、好ましくは、15,000以上、さらに好ましくは20,000以上、特に好ましくは25,000~2,000,000である。10,000以上がトナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の観点から好ましい。また、MwAは後述の(B)の重量平均分子量(MwB)よりも大きいことが好ましい。

(A)のガラス転移点は、通常30~80℃であり、好ましくは45~75℃、さらに好ましくは、50~70℃である。Tgが30℃以上であるほうがトナーの耐熱保存性の観点から好ましく、80℃以下であるほうがトナーバインダー及びこれより作られるトナーの低温定着性の観点から好ましい。(A)の水酸基価は、通常70mgKOH/g以下、好ましくは5~50mgKOH/g、さらに好ましくは8~45mgKOH/gである。水酸基価が小さいほうがトナーの低温低湿下での安定性、並びに、高温多湿下での安定性及び高温多湿化での帯電量の変化が小さい点で好ましい。(A)の酸価は、通常0~40mgKOH/g、好ましくは8~30mgKOH/g、さらに好ましくは13~30mgKOH/g、特に好ましくは15~27mgKOH/gである。酸価が小さいほうがトナーの高温多湿下での安定性、トナーの低温低湿下での安定性が向上するが、適度の酸価を有しているほうがトナーの帯電の立ち上がり方が向上するとともに、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性が向上する点で好ましい。また、(A)の酸価(AVA)は、(A)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の含有量(WPA重量%)、3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の平均分子量(MPA)、(A)中の3価以上の芳香族ポリカルボン酸またはその無水物の価数の平均(XPA)との関数として、 $\{AVA - [WPA \times (XPA - 2) \times 561 / MPA]\}$ が、好ましくは-10~10、さらに好ましくは-5~10、特に好ましくは-5~5である。トナーの定着画像にムラが生じにくい点、また、トナーバインダー及びこれより作られるトナーの耐ホットオフセット性の観点からこの範囲がふさわしい。

【0019】組合せ(II)のTHF不溶分を含有するポリエステル(A)とともに用いるTHF不溶分を含有しないポリエステル(B)としては、組合せ(I)のポリエステル(B)と同様なものが挙げられ、これを構成するジオール(1)、3価以上のポリオール(2)、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)としても同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/2、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.4/1~1/1.4である。3価以上のポリオール(2)の比率は、全ポリオール成分の合計に対して、通常10モル%以

ダイ : 1mmΦ-1mm
 昇温速度 : 6℃/min.

【0030】実施例-1

【ポリエステル(A)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物719部、テレフタル酸352部および縮合触媒としてジブチルチンオキシド3部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が128℃になった時点で取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル(A1)とする。ポリエステル(A1)はTHF不溶分を含有しておらず、酸価1、水酸基価6、Tgは71℃、数平均分子量は7800、重量平均分子量は30000であり、実質的に線状であった。

【ポリエステル(B)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物725部、テレフタル酸284部および縮合触媒としてジブチルチンオキシド3部を入れ、230℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、酸価が2以下になった時点で180℃に冷却し、無水トリメリット酸48部を加え、常圧密閉下2時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル(B1)とする。ポリエステル(B1)はTHF不溶分を含有しておらず、軟化点93℃、酸価26、水酸基価42、Tgは60℃、数平均分子量は2700、重量平均分子量は6400であり、実質的に線状であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル(A1)300部とポリエステル(B1)700部をコンティニアスニーダーにて、ジャケット温度150℃、滞留時間3分で熔融混合した。熔融樹脂をスチールベルト冷却機を使用して、4分間で30℃まで冷却した。そして室温になるまで放冷し、粉碎機にて粉碎し、粒子化して本発明のトナーバインダー(1)を得た。トナーバインダー(1)の酸価19、水酸基価31、Tgは63℃、数平均分子量は3400、重量平均分子量は13500であった。トナーバインダー1粒子毎の重量平均分子量測定値20点は、13500を中心に分布しており、前述の式(1-3)を満たす値である、7360~25500の間の測定値を持つ粒子が20粒子中20粒子であった。

【0031】比較例-1

【トナーバインダーの合成】ポリエステル(A1)300部とポリエステル(B1)700部をヘンシェルミキサーにて5分間粉体混合して比較トナーバインダー(C1)を得た。比較トナーバインダー(C1)の酸価19、水酸基価31、Tgは63℃、数平均分子量は3400、重量平均分子量は13500であった。トナーバインダー1粒子毎の重量平均分子量測定値20点は、6400付近

と30000付近の2極分布をしており、当該測定値が6400~30000の間の値を持つ粒子は20粒子中4粒子であり、当該測定値が前述の式(1-3)を満たす値である、7360~25500の間の値を持つ粒子は、20粒子中0粒子であった。

【0032】実施例-2

【ポリエステル(B)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物371部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物395部、テレフタル酸175部、フマル酸87部、ヒドロキノン20部および縮合触媒としてジブチルチンオキシド3部を入れ、200℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで180℃にて、100mmHgの減圧下に反応させ、酸価が8になった時点で無水トリメリット酸32部を加え、常圧密閉下1時間反応後取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル(B2)とする。ポリエステル(B2)はTHF不溶分を含有しておらず、軟化点85℃、酸価23、水酸基価50、Tgは55℃、数平均分子量は2000、重量平均分子量は5000であり、実質的に線状であった。

【トナーバインダーの合成】ポリエステル(A1)300部とポリエステル(B2)700部を2軸押出機にて、ジャケット温度150℃、滞留時間1分で熔融混合し、熔融樹脂を薄層放冷した。30℃になるまでに必要とした時間は10分間であった。さらに、放冷し、室温まで冷却後、粉碎機にて粉碎し、粒子化して本発明のトナーバインダー(2)を得た。トナーバインダー(2)の酸価16、水酸基価37、Tgは60℃、数平均分子量は2600、重量平均分子量は12500であった。トナーバインダー1粒子毎の重量平均分子量測定値20点は12500を中心に分布しており、前述の式(1-3)を満たす値である、5750~25500の間の測定値を持つ粒子が20粒子中20粒子であった。

【0033】実施例-3

【ポリエステル(A)の合成】冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物130部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物553部、テレフタル酸192部、無水ドデセニルコハク酸155部、無水トリメリット酸37部および縮合触媒としてジブチルチンオキシド3部を入れ、210℃で窒素気流下に生成する水を留去しながら10時間反応させた。次いで5~20mmHgの減圧下に反応させ、軟化点が122℃になった時点で取り出し、室温まで冷却後、粉碎し粒子化した。これをポリエステル(A3)とする。ポリエステル(A3)はTHF不溶分を含有しておらず、酸価10、水酸基価14、Tgは65℃、数平均分子量は6400、重量平均分子量は73000であった。

